

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-198484**

(43)Date of publication of application : **17.07.1992**

(51)Int.Cl.

**C23C 16/50**

(21)Application number : **02-333385**

(71)Applicant : **ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND  
CO LTD**

(22)Date of filing : **29.11.1990**

(72)Inventor : **MORI KAZUMI  
NEHASHI KIYOSHI  
YOSHIDA TORU**

## (54) FORMATION OF THIN FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the adhesive power of a thin film to a substrate by controlling at least one of the discharge energy for generating plasma, the gaseous raw material pressure in a reaction chamber and the mixing ratio of the gaseous raw materials at the time of forming the compd. thin film from the gaseous raw materials by a plasma CVD method.

**CONSTITUTION:** The adhesive power of the thin film to the substrate is larger as the film forming speed is smaller and the film forming speed can be adjusted by controlling any of the discharge energy for forming the plasma energy, the pressure in the reaction chamber and the mixing ratio of the gaseous raw materials at the time of forming the thin film of the compd. to be formed by the reaction of the gaseous raw materials on the substrate by the plasma CVD method. Then, any of the discharge energy for forming the plasma, the pressure in the reaction chamber and the mixing ratio of the gaseous raw materials are controlled independently or in combination and simultaneously, by which the initial film forming speed of the thin film is decreased to improve the adhesive powder of the thin film to the substrate. Thereafter, the film forming speed is increased to obviate the degradation of the productivity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-198484

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月17日

C 23 C 16/50

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 薄膜形成方法

⑰ 特 願 平2-333385

⑱ 出 願 平2(1990)11月29日

⑲ 発 明 者 森 和 美 東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社東京第二工場内

⑲ 発 明 者 根 橋 清 東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社東京第二工場内

⑲ 発 明 者 吉 田 徹 東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社東京第二工場内

⑲ 出 願 人 石川島播磨重工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

薄膜形成方法

## 2. 特許請求の範囲

反応槽内に導入した複数種類の原料ガスをプラズマエネルギーを利用して化学反応させ、その反応生成物を基板の表面に付着させることで薄膜を形成する薄膜形成方法において、プラズマエネルギーを得るための放電エネルギー、反応槽内の圧力、原料ガスの混合比の3項目を制御対象として、それらの少なくともいずれか一つを制御することによって成膜速度を変化させつつ成膜を行うこととし、薄膜の基層部が形成される初期段階における成膜速度を、薄膜の中層部が形成される中間段階における成膜速度に比して小さく設定し、かつ、薄膜の表層部が形成される最終段階における成膜速度を中間段階における成膜速度に比して小さく設定することを特徴とする薄膜形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は、プラズマCVD法による薄膜形成方法に関するものである。

## 「従来の技術およびその課題」

周知のように、プラズマCVD法は、複数種類の原料ガスをプラズマエネルギーを利用して化学反応させ、その反応生成物を基板の表面に付着させることで薄膜を形成する技術である。たとえば、TiN(チタニウム窒化チタン)の薄膜を形成する場合には、原料ガスとしてTiCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>を用い、



という化学反応により成膜がなされるのである。

ところで、そのようなプラズマCVD法により形成される薄膜は、基板に対する密着力が他の薄膜形成方法たとえばイオンプレーティング法による場合に比して劣るという欠点があり、また、原料ガスの化学反応により生じる副生成物(上記の反応の場合においてはTiNCl<sub>2</sub>、TiNCl<sub>3</sub>等)が不純物として薄膜内に混入して膜質が低下してしまうこともあり、そのような欠点を解消させ得る

手段の提供が望まれていた。

#### 「問題を解決するための手段」

本発明は、反応槽内に導入した複数種類の原料ガスをプラズマエネルギーを利用して化学反応させ、その反応生成物を基板の表面に付着させることで薄膜を形成する薄膜形成方法において、プラズマエネルギーを得るための放電エネルギー、反応槽内の圧力、原料ガスの混合比の3項目を制御対象として、それらの少なくともいずれか一つを制御することで成膜速度を変化させつつ成膜を行うこととし、薄膜の基層部が形成される初期段階における成膜速度を、薄膜の中層部が形成される中間段階における成膜速度に比して小さく設定し、かつ、薄膜の表層部が形成される最終段階における成膜速度を中間段階における成膜速度に比して小さく設定することを特徴とするものである。

#### 「作用」

本出願人は、プラズマCVD法により形成される薄膜の基板に対する密着力は成膜速度に影響されるものであり、成膜速度が小さいほど密着力が

高まることを見出した。また、成膜速度は、プラズマエネルギーを得るための放電エネルギー、反応槽内の圧力、原料ガスの混合比のいずれかを制御することで調節し得ることも見出した。

したがって、放電エネルギー、圧力、混合比のいずれかを単独でもしくはそれらを組み合わせて同時に制御して、薄膜の基層部が形成される初期段階における成膜速度を小さくすれば十分な密着力が確保されるとともに、薄膜の中層部が形成される中間段階においては成膜速度を大きくすることによって生産性の低下が回避される。さらに、薄膜の表層部が形成される最終段階においては成膜速度を再び小さくすることにより、薄膜表層部への不純物の混入が防止されて良質な薄膜が形成される。

#### 「実施例」

以下、本発明方法の一実施例を第1図ないし第5図を参照して説明する。

本実施例の薄膜形成方法は、プラズマCVD法により基板表面に薄膜を形成するに際して、第1

-3-

図に示すように、成膜速度 $V$ つまり単位時間当たりに形成される薄膜の厚み寸法( $\mu\text{m}/\text{Hr}$ )を5段階にわたって変化させるようにしたものである。

すなわち、従来一般には、成膜開始から終了までの間にわたって成膜速度が一定に保持されていたのに対し、本実施例の方法においては、薄膜の基層部が形成される成膜開始から時刻 $t_1$ までの初期段階においては成膜速度 $V$ をほぼ一定値 $V_1$ に維持して成膜を行い、時刻 $t_1$ から時刻 $t_2$ までの間で成膜速度 $V$ を漸増させ、薄膜の中層部が形成される時刻 $t_2$ から時刻 $t_3$ までの中間段階においては成膜速度 $V$ をほぼ一定値 $V_2$  ( $V_2 > V_1$ )として成膜を行い、時刻 $t_3$ から時刻 $t_4$ までの間で成膜速度 $V$ を漸減させ、薄膜の表層部が形成される時刻 $t_4$ から成膜終了までの最終段階においては成膜速度 $V$ をほぼ一定値 $V_3$  ( $V_3 < V_2$ )として成膜を行うのである。この場合、初期段階における成膜速度 $V_1$ 、および最終段階における成膜速度 $V_3$ は、従来一般の成膜速度に比して小さくなるように設定し、また、中間段階における成膜速度 $V_2$ は従来

-4-

一般の成膜速度に比して大きくなるように設定することとする。

そして、上記の場合における成膜速度 $V$ の設定は、プラズマエネルギーを得るための放電エネルギー $P_w$ 、反応槽内の圧力 $P$ 、原料ガスの混合比 $R$ を制御対象とし、それらの少なくともいずれかひとつを制御することによって実現されるものである。

すなわち、第2図に示すように、放電エネルギー $P_w$ と成膜速度 $V$ の間には、放電エネルギー $P_w$ が大きいほど成膜速度 $V$ が大きくなるという関係があり、また、第3図に示すように、反応槽内の圧力 $P$ と成膜速度 $V$ の間には、圧力 $P$ が高いほど成膜速度 $V$ が大きくなるという関係があり、さらに、第4図に示すように、主たる原料ガス(たとえばTiN薄膜を形成する場合におけるTiCl<sub>4</sub>)の他の原料ガス(同、H<sub>2</sub>)に対する混合比 $R$ と成膜速度 $V$ の間には、混合比 $R$ が大きいほど成膜速度 $V$ が大きくなる、という関係がある。したがって、放電エネルギー $P_w$ 、槽内圧力 $P$ 、原料

ガスの混合比 R のいずれかを単独で、あるいはそれらを適宜組み合わせることで同時に制御することによって、成膜速度 V を自由に制御することができる。なお、放電エネルギー P の制御とは、具体的には、直流プラズマや高周波プラズマによる場合には直流電源あるいは高周波電源の電圧を制御することであり、マイクロ波プラズマによる場合にはマイクロ波の導波量を制御することである。

上記のように、薄膜の基層部を形成する初期段階における成膜速度  $V_1$  を小さく設定することにより、薄膜と基板との密着力を十分に高めることができるものである。すなわち、薄膜の基板に対する密着力は成膜速度 V に影響されるものであって、第 5 図に示すように成膜速度 V が小さいほど密着力が高まるものである。薄膜の基層部を形成する際の成膜速度  $V_1$  を小さく設定することによって十分な密着力が確保できるのである。

また、薄膜の中層部を形成する中間段階においては、成膜速度  $V_2$  を従来の場合に比して十分に

大きくすることによって、中層部においては十分な硬度を確保できるとともに成膜時間の短縮を図ることができ、したがって、初期段階において成膜速度を小さくしたことによる生産性の低下を回避できるのみならず、従来に比して生産性の向上を図ることも可能である。

さらに、薄膜の表層部を形成する最終段階において再び成膜速度  $V_3$  を小さくすることによって、薄膜の表層部に反応副生成物が不純物として混入して膜質が低下してしまうことも防止できる。

したがって、上記の方法によれば、次の実施例に示されるように、基板に対する密着力に優れる良質の薄膜を生産性を低下させることなく効率的に形成することができるものである。

#### (実施例)

成膜速度を  $3 \mu\text{m}/\text{Hr}$  に一定として従来の手法により成膜した厚み  $5 \mu\text{m}$  の TiN 薄膜と、成膜速度 V を  $1 \mu\text{m}/\text{Hr} \rightarrow 5 \mu\text{m}/\text{Hr} \rightarrow 2 \mu\text{m}/\text{Hr}$  と変化させ、かつ、成膜開始から終了までの平均成膜速度が  $3 \mu\text{m}/\text{Hr}$  となるように設定して成膜した

-7-

同じく厚み  $5 \mu\text{m}$  の TiN 薄膜の性状を比較したところ、従来の手法によるものの基板に対する密着力は  $10 \text{N}$  程度であるのに対し、本発明によるものでは  $40 \text{N}$  程度の密着力が得られた。いずれの場合もマイクロヴィッカース硬度は  $Hv2,000$  程度と同等であり、成膜に要する時間も同等であった。

なお、本発明方法においては、基層部の成膜段階から中層部の成膜段階に移行する際、および、中層部の成膜段階から表層部の成膜段階に移行する際に、成膜速度をあまり急激に変化させると、薄膜を形成する粒子の粒径が基層部と中層部の境界および中層部と表層部との境界において急激に変化してしまうことになるので好ましくない。したがって、上記実施例のように成膜速度を漸増かつ漸減させることで粒子径が連続的に変化するようにすることが好ましい。さらに、成膜速度を調節することで粒子径が変化することを利用して、粒子径を薄膜の厚み方向で最適に変化させることにより薄膜に生じる残留熱応力を低減させ

-8-

ることも可能である。

#### 「発明の効果」

以上で詳細に説明したように、本発明は、放電エネルギー、反応槽内の圧力、原料ガスの混合比のいずれか一つを制御することで、初期段階における成膜速度を中間段階における成膜速度に比して小さく設定し、かつ、最終段階における成膜速度を中間段階における成膜速度に比して小さく設定するようにしたので、基板に対する密着力に優れる良質の薄膜を、生産性を低下させることなく効率的に形成することができる、という効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図ないし第 5 図は本発明方法の一実施例を示すもので、第 1 図は本実施例における成膜速度の設定状態を示す図、第 2 図は放電エネルギーと成膜速度との関係を示す図、第 3 図は槽内圧力と成膜速度の関係を示す図、第 4 図は原料ガスの混合比と成膜速度の関係を示す図、第 5 図は成膜速度と密着力の関係を示す図である。

V ... 成膜速度、P ... 放電エネルギー、  
P ... 槽内の圧力、R ... 原料ガスの混合比。

出願人 石川島播磨重工業株式会社

代理人 弁理士 志賀正



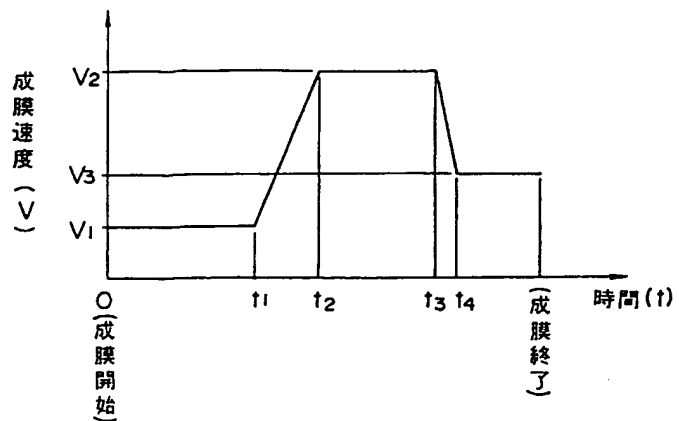
弁理士 渡辺



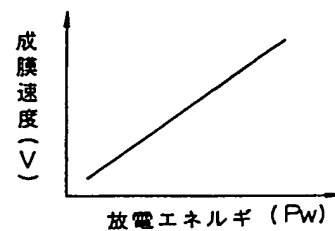
弁理士 成瀬重



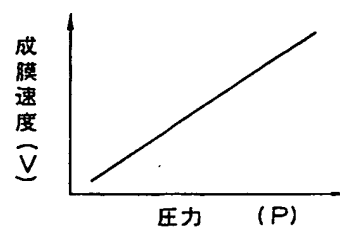
第 1 図



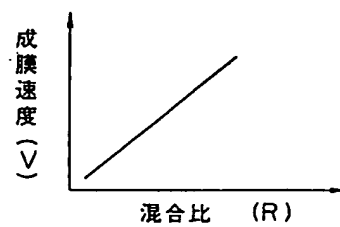
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

